

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-231319

(43) 公開日 平成4年(1992)8月20日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 33/148

6971-4 G

審査請求 未請求 請求項の数11(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平3-128946

(22) 出願日 平成3年(1991)5月31日

(31) 優先権主張番号 5 4 6 9 5 2

(32) 優先日 1990年7月2日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390037992

ナルコ ケミカル カンパニー

NALCO CHEMICAL COMPANY

アメリカ合衆国, イリノイ 60563-1198,
ネイパービル, ワン ナルコ センター
(番地なし)

(72) 発明者 チャールズ シー. ペイン

アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オー
ロラ, リツジ ロード 2545

(72) 発明者 ロバート デー. ジョーンズ

アメリカ合衆国, イリノイ 60565, ネイ
パービル, ケイム ドライブ 2038

(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

(54) 【発明の名称】 高純度シリカゾルの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 Fe, Al, Na, K及び他の金属の含量の非常に低い、低金属含量高純度シリカゾルが出発酸ナトリウム溶液におけるしゅう酸を使ったキレート化技術を用いて製造される。この錯体は、次に陰イオン交換樹脂に通すことによって除かれ、他の不純物は陽イオン交換樹脂に通すことによって除かれる。

【効果】 得られたシリカゾルは、SiO₂ 合計量を基準としてFe, Al, Na及びK の各々が50ppm 未満でありうる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次のステップを含む低金属含量のアンモニウムで安定化されたシリカゾルの製造方法：

(a) 商業グレードのけい酸ナトリウムを水で希釈してSiO₂として5.0～約8.0重量%のけい酸ナトリウムを含む希薄けい酸ナトリウム溶液を得；

(b) 前記希薄けい酸ナトリウム溶液を、充分な量で、該希薄けい酸ナトリウム溶液に含まれる本質的にすべてのナトリウム値を除くに充分な容量の酸型にした強酸性陽イオン交換樹脂にさらして、SiO₂にして5.0～約8.0重量%の希薄けい酸溶液を形成し；次いで

(c) この希薄けい酸溶液に、SiO₂基準で少なくとも0.10重量%のしゅう酸及び全けい酸水溶液基準で少なくとも0.25重量%の、H₂SO₄、H₃PO₄、HCl、HNO₃及び王水から選ばれた無機強酸を加えることにより、しゅう酸含有低pHけい酸溶液を形成し；次いで

(d) 冷却し又は冷却せず、前記しゅう酸含有低pHけい酸溶液を約0.5～約24時間混合し、SiO₂として約5.0～約8.0重量%のけい酸を含み、約4.4～約16℃の温度を持つ冷却されたしゅう酸／けい酸溶液を回収し；次いで

(e) 上記しゅう酸／けい酸溶液を、充分な量で、該溶液に含まれる本質的にすべての負に荷電した種を水酸化物イオンで置換するに充分な容量の水酸化物型にした強塩基性陰イオン交換樹脂にさらすことにより、水酸化物で中和したけい酸溶液を形成し；次いで

(f) この水酸化物で中和したけい酸溶液を、充分な量で、該溶液に含まれるすべての正に荷電した種を水和したプロトンで置換するに充分な容量の酸型にした強酸性陽イオン交換樹脂にさらすことにより、低金属含量けい*

SiO₂：

pH：

粒径：

アルミニウム (Alとして)

鉄 (Feとして)

カリウム (Kとして)

ナトリウム (Naとして)

【請求項2】 前記ステップ(a)における希薄けい酸ナトリウム溶液を4.4～16℃(40° F～約60° F)の温度に冷却し、次いでこの温度範囲をステップ(b)及び(c)を通じて保つ、請求項1の方法。

【請求項3】 前記ステップ(c)において、ステップ(b)で形成された希薄けい酸溶液に、SiO₂を基準にして少なくとも0.25重量%のしゅう酸と少なくとも0.5重量%のH₂SO₄とを加える、請求項1又は2の方法。

【請求項4】 ステップ(e)と(f)の順序を逆にし、次いでステップ(g)及びその後のステップを行なう、請求項1、2又は3の方法。

【請求項5】 前記ステップ(h)のアンモニウム中和けい酸ヒール溶液を形成するにあたり、1～約20容量%の冷却された低金属含量けい酸溶液を前記予め調製し

*酸溶液を形成し；次いで

(g) 前記低金属含量けい酸溶液を約4.4℃～10℃(約40° F～50° F)に冷却し、攪拌し又は攪拌せずに1分～約50時間貯蔵することにより、冷却低金属含量けい酸溶液を形成し；次いで

(h) 水酸化アンモニウム溶液のpHが約8.0～約11.2の範囲となるに充分な量の濃水酸化アンモニウムを脱イオン水又は軟水に加えて水酸化アンモニウム溶液を予め調製し、該予め調製した水酸化アンモニウム溶液に0～50容積%の冷却した低金属含量けい酸溶液を添加し、こうして約8.0～約11.2の範囲のpHのアンモニウムで中和せるけい酸ヒール(heel)溶液を形成し；次いで

(i) 沸騰を妨げるに充分な圧力の下に、前記ヒール溶液を約75℃～約150℃の範囲の温度に加熱し、次いでこの温度を保ち、約0.5時間～約24時間をかけて、攪拌しながら前記冷却された低金属含量けい酸溶液の残りをゆっくりに加えることにより、これをヒール中のすでに形成された又は形成されつつあるシリカゾル粒子と反応させ、この間にpHが約8.0～約11.2の範囲に維持されるように、必要な量の水酸化アンモニウム溶液を加えて、最終混合物を形成し；次いで

(j) この最終混合物を、75℃～約150℃の温度で、沸騰を妨げるに充分な圧力下、更に0.5～約8.0時間反応させることにより、希薄低金属含量シリカゾル溶液を形成し；次いで

(k) 前記希薄低金属含量シリカゾル溶液を濃縮して、次の特性を持つ最終的な低金属含量のアンモニア安定化シリカゾルとする：

15～55重量% (SiO₂基準)

8.5～11.2

4.0～130nm

<100 ppm(SiO₂基準)

<50 ppm(SiO₂基準)

<25 ppm(SiO₂基準)

<500 ppm(SiO₂基準)

た水酸化アンモニウム溶液に加えて、少なくとも0.05重量%のNH₃と少なくとも0.10重量%のSiO₂とを含むヒール溶液とする、請求項1、2、3又は4の方法。

【請求項6】 前記ステップ(i)において、ステップ(h)の前記冷却された低金属含量けい酸溶液を、1分間あたり最終製品中の合計シリカの少なくとも0.025重量%の割合で添加し、更にpHを約9.5～約11.0に保つに充分な水酸化アンモニアを添加する、請求項1、2、3、4又は5の方法。

【請求項7】 ステップ(j)における最終混合物の反応を90℃～99℃の温度で、1.0～8.0時間行ない、次いでこうして形成された希薄低金属含量のアンモニアで安定化されたシリカゾル溶液を約180,000～約300,000の分子量しゃ断を持つ限外濾過膜を通し、こうして次の特

性を持つ最終的低金属含量アンモニウム安定化シリカゾルを回収する、請求項1, 2, 3, 4, 5又は6の方*

*法:

SiO ₂	30±5重量%
pH	8.5~10.0
粒径	5~30nm
アルミニウム (Alとして)	<30ppm(SiO ₂ 基準)
鉄 (Feとして)	<25ppm(SiO ₂ 基準)
カリウム (Kとして)	<10ppm(SiO ₂ 基準)
ナトリウム (Naとして)	<100ppm (SiO ₂ 基準)。

【請求項8】 次の特性を持つ低金属含量のアンモニウムで安定化されたシリカゾル:

SiO ₂	15~55重量%
pH	8.5~11.3
粒径	4.0~130nm
アルミニウム (Alとして)	<100ppm (SiO ₂ 基準)
鉄 (Feとして)	<50ppm(SiO ₂ 基準)
カリウム (Kとして)	<25ppm(SiO ₂ 基準)
ナトリウム (Naとして)	<500ppm (SiO ₂ 基準)。

【請求項9】 次の特性を持つ低金属含量アンモニウム安定化シリカゾル:

SiO ₂	30±5重量%
pH	9.0±0.5
粒径	5~30nm
アルミニウム (Alとして)	<50ppm(SiO ₂ 基準)
鉄 (Feとして)	<25ppm(SiO ₂ 基準)
カリウム (Kとして)	<15ppm(SiO ₂ 基準)
ナトリウム (Naとして)	<100ppm (SiO ₂ 基準)。

【請求項10】 次の特性を持つ低金属含量アンモニウム安定化シリカゾル:

SiO ₂	30±2.5重量%
pH	9.0±0.25
粒径	5~30nm
アルミニウム (Alとして)	<30ppm(SiO ₂ 基準)
鉄 (Feとして)	<15ppm(SiO ₂ 基準)
カリウム (Kとして)	<10ppm(SiO ₂ 基準)
ナトリウム (Naとして)	<80ppm(SiO ₂ 基準)。

【請求項11】 次の特性を持つ粒子サイズの大きい低金属含量のアンモニウム安定化シリカゾル:

SiO ₂	30±5重量%
pH	9.0±0.5
粒径	30~130nm
アルミニウム (Alとして)	<50ppm(SiO ₂ 基準)
鉄 (Feとして)	<25ppm(SiO ₂ 基準)
カリウム (Kとして)	<15ppm(SiO ₂ 基準)
ナトリウム (Naとして)	<100ppm (SiO ₂ 基準)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高純度シリカゾルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シリカゾルは何十年前から知られている。この用途は、製紙において滑り防止剤、耐火物を製造するための塩基性化合物、塗被、触媒、インベストメ

ントの鋳造の用途、そしてエレクトロニクスを含む各種工業における磨き剤特にウェーハの研磨を包含する。

【0003】 これらの各用途において、より厳密に言えば、精密インベストメント鋳造、高温・高強度耐火物、特殊な触媒の担体の形成において、塗被及びエレクトロニクス分野において、痕跡量の遷移金属、アルカリ及びアルカリ土類金属、アルミニウム等の不純物を含むシリカゾルを用いるといろいろな障害が生じた。不純なシリ

カゾルを用いるとき、これらの金属が痕跡量存在すると、しばしば性能を害する。

【0004】これらの不純物金属は、Na, K のアルカリ金属、Ca, Mg等のアルカリ土類金属及びFe, Cu, Mn, Ni, Zn等の遷移金属を含んでいると特にやっかいである。一般に、元素周期率表の第IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB 属及び第VIII属の遷移金属はどれも、十分な濃度であれば、これら不純物を含むシリカゾルを用いて作った最終製品に障害を起こす。

【0005】障害を起こす他の金属は、特に触媒の製造においては、アルミニウムである。もしアルミニウムが存在すると、そして特に、Fe, Ni, Cu, Mn又はCrが併存すると、触媒であれ、耐火物であれ、インベストメント製造であれ、電子ウェーハーに用いられる電子研磨剤であれ、最終製品の必要条件を、このシリカゾルは満たさないことが多い。

【0006】金属不純物含量の少ないゾルを得るための努力がこれ迄になされてきた。その内2つの日本特許公開公報が重要である。第一に、触媒化成工業(株)の「高純度シリカゾルの製造方法」という名称の特開昭61-158810号公報がある。この出願においては、けい酸塩液をイオン交換し、無機の強酸を加え、その後限外濾過してNH₃又はアミンを後添加し、加熱して加熱ゾルと言われているものを作り、次いで、残っているけい酸溶液をゆっくりと滴々加えて粒子サイズを大きくし、成長させることにより、言うところの高純度シリカゾルを調製する。この日本特許公開には、Fe, Ni, Cu等の遷移金属、アルミニウム及び上述のような他の金属の除去を助けるために特別な錯形成剤を用いることは、全く述べられていない。

【0007】第二に日産化学工業(株)の「高純度大粒子径シリカゾルの製造方法」という名称の特開昭63-285112号公報がある。この公報は、次のステップで高純度、大粒径のシリカゾルを作る方法を述べている。即ち、アルカリ金属けい酸塩水溶液を強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、活性けい酸のコロイド溶液を得、このけい酸のpHを0~2に調節して熟成し、この溶液を強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、強塩基性陰イオン交換樹脂で処理し、更に、強酸性陽イオン交換樹脂で処理する。得られたけい酸コロイド溶液に高純度のアルカリ金属水酸化物溶液を加えてpH7~8でこのシリカのコロイド溶液を安定化させる。次にこの混合物を加熱し、強塩基性陰イオン交換樹脂で処理し、更に強酸性陽イオン交換樹脂で処理する。得られたけい酸コロイド溶液に高純度アルカリ金属溶液を加え、pH7~8でシリカのコロイド溶液を安定化する。この混合物を加熱し、SiO₂/M₂O モル比が4.5以下の所定のモル比の高純度アルカリ金属シリケート水溶液を加えて、該混合物のSiO₂/M₂O モル比が20:60となるようにする。更に加熱し、反応させて粒子を成長させる。最後に、前記アルカリ金属水酸化物又は

アルカリ金属シリケートに由来するアルカリの当量の40~90%の当量の酸を加え、次いで、微孔性フィルムを通して濃縮する。ここでもやはり、特に遷移金属の除去を助ける錯形成剤に関しては何も述べられていないし、安定化のためのアルカリ金属シリケート又はアルカリ金属水酸化物の溶液を使用することを開示しているから、最後に得られるゾルはアルカリ金属特にナトリウムの含量が非常に高い筈である。

【0008】最後に、ファルベンファブリケン パイヤー、レーベルクーセンが所有し、Dr. ヴイクトル ヘルムントによって発明された旧ドイツ特許第815,643号明細書は、「シリカゾルからの重金属、特に鉄の除去方法」という名称の方法を述べている。このドイツ特許の方法では、シリカゾル懸濁液中に存在する鉄はもはやけい酸に結合されていない錯体の形に変換され、イオン交換樹脂で処理することによりシリカゾルから除かれる。しゅう酸は鉄との好ましい錯体を作る。鉄と陰イオン錯体を作り、この錯体は陰イオン交換樹脂の助けによって除かれる。しかし、ドイツ特許の方法は、シリカゾルを形成して後に鉄の除去のためにシリカゾルを処理するから、限られたものである。この方法では、シリカゾル粒子中にとり込まれた不純物の鉄や他の遷移金属を除くことができない。この方法では、シリカゾル粒子分散体をとにかく均一な水相中に溶解して存在する鉄を、又はシリカゾル粒子の表面に存在する鉄を除くことができるに過ぎない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特にAl, Fe, K, Na 及び上述の他の遷移金属の値が非常に低いシリカゾルの製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、通常のNa, K 又は他の金属の陽イオンによる安定化とは対照的に、NH₄OH 又は可能な低分子量アミンで安定化されたナトリウム含量の非常に少ないシリカゾルを提供することである。

【0010】本発明の更に他の目的は、4~約130+1メートル粒子サイズを持ち、金属含量の少ない、アンモニウムで安定化されたシリカゾルを提供することである。上記ゾルは、ばらばらに分離された球状粒子を持っていて、高品質のインベストメント製造、ハイテクノロジー耐火物、触媒用途、エレクトロニクス用研磨剤に、そしてハイテクノロジー塗被用途に用いることができる。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のステップを含む低金属含量のアンモニウムで安定化されたシリカゾルの製造方法である：

- (a) 商業グレードのけい酸ナトリウムを水で希釈してSiO₂として5.0~約8.0重量%のけい酸ナトリウムを含む希薄けい酸ナトリウム溶液を得；次いで
- (b) 前記希薄けい酸ナトリウム溶液を、充分な量で、該

希薄けい酸ナトリウム溶液に含まれる本質的にすべてのナトリウム値及び陽イオン値を除くに十分な容量の酸型にした強酸性陽イオン交換樹脂にさらして、 SiO_2 にして5.0～約8.0重量%の希薄けい酸溶液を形成し；次いで

(c) この希薄けい酸溶液に、 SiO_2 基準で少なくとも0.10重量%のしゅう酸の結晶及び全けい酸水溶液基準で少なくとも0.25重量%の、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 及び王水から選ばれた無材強酸を加えることにより、約0.5～約2.5の範囲のpHを持つしゅう酸含有低pHけい酸溶液を形成し；次いで

(d) 冷却し又は冷却せず、前記しゅう酸含有低pHけい酸溶液を約0.5～約24時間混合し、 SiO_2 として約5.0～約8.0重量%のけい酸を含む上記けい酸溶液を回収し；次いで

(e) 上記けい酸溶液を、充分な量で、該けい酸溶液に含まれる本質的にすべての負に荷電した種を水酸化物イオンで置換するに十分な容量の水酸化物型にした強塩基性陰イオン交換樹脂にさらすことにより、約2.5～4.0の範囲のpHの水酸化物で中和したけい酸溶液を形成し；次いで

(f) この水酸化物で中和したけい酸溶液を、充分な量で、該けい酸溶液に含まれるすべての正に荷電した種を水和したプロトンで置換するに十分な容量の酸型にした強酸性陽イオン交換樹脂にさらすことにより、低金属含量けい酸溶液を形成し；次いで

(g) 前記低金属含量けい酸溶液を約4.4℃～10℃に冷却*

SiO_2	: 15.0～55.0重量% (SiO_2 基準)
pH	: 8.5～11.2
粒子径	: 4.0～100nm
Al含量	: <100 ppm (SiO_2 基準)
Fe含量	: <50 ppm (SiO_2 基準)
Na含量	: <500 ppm (SiO_2 基準)。

【0012】本発明の低金属含量アンモニア安定化シリカゾルの好ましい製造方法においては、けい酸ナトリウム含量約25～30重量%の商業グレードけい酸ナトリウム溶液を水で希釈し、けい酸ナトリウム濃度を約6～約7.0とすることにより、比重約1.04～約1.08の希薄けい酸ナトリウム溶液を形成する。この希薄けい酸ナトリウム溶液を強酸性陽イオン交換樹脂、例えばDowex-HGR-W2 (商標)(これは酸型にして使う)又はDowex-650C (商標)(これも又酸型にして使う)と反応させる。この希薄けい酸ナトリウム溶液を約1～2ガロン/分/集められたイオン交換樹脂立方フィートの速度でイオン交換樹脂のカラムに通すのが好ましい。絶対に必要な条件ではないが、このイオン交換ステップを、約4.4～16℃、好ましくは約4.4～10℃の冷却された温度で行なうのが好ましい。強酸性イオン交換樹脂と接触させた後に集められた物質は、 SiO_2 にして、約5～8重量%、好ましくは約6～7重量%のけい酸を含む希薄けい酸溶液である。次いでこのいわゆる酸性ゾルを攪拌し、必要に応じて上記

*し、攪拌し又は攪拌せずに1分～約50時間貯蔵することにより、冷却低金属含量けい酸溶液を形成し；次いで

(h) 濃水酸化アンモニウムを脱イオン水又は軟水に加えて、予め調製した水酸化アンモニウム溶液とし、この際前記水酸化アンモニウムは、該予め調製した水酸化アンモニウム溶液のpHが約8.0～約11.2の範囲となるに充分な量とし、こうして約8.0～約11.2の範囲のpHのアンモニウム中和けい酸ヒール(heel)溶液を形成し；次いで

(i) 沸騰を妨げるに充分な圧力の下に、前記ヒール溶液を約75℃～約150℃の範囲の温度に加熱し、次いでこの温度を保ち、約0.5時間～約24時間保ち、この間に連続的に又は漸増的に、攪拌しながら前記低金属含量けい酸溶液の残りをゆっくり加えることにより、これをすでに形成された又は形成されつつあるシリカゾル粒子と反応させ、この間に同時に連続的に又は漸増的に、pHが約8.0～約11.2の範囲に維持されるように、充分な量の水酸化アンモニウム溶液を加えて、最後に希薄アンモニウム安定化低金属含量シリカゾル混合物を形成し；次いで

(j) この最終混合物を、75℃～約150℃の温度で、沸騰を妨げるに充分な圧力下に、更に0.5～約8.0時間反応させることにより、 SiO_2 として約2.0～約6.0重量%のシリカを含む希薄低金属含量シリカゾル溶液を形成し；次いで

(k) 前記希薄低金属含量シリカゾル溶液を濃縮して、次の特性を持つ濃縮された低金属含量のアンモニア安定化シリカゾルとする：

温度、即ち約4.4～約60℃に冷却して、これにしゅう酸の結晶を加え、溶解する。その後、又は同時に無材の強酸を加え、この酸ゾルのpHを2.0未満、好ましくは、約0.5～約2.0に維持する。この強酸は、好ましくは、 H_2SO_4 である。もつともこの強酸は、 H_2SO_4 、 HCl 、 H_3PO_4 、 HNO_3 、王水又はこれらの混合物から選んでもよい。

【0013】前記しゅう酸の結晶は、 SiO_2 を基準として、しゅう酸濃度が少なくとも0.01重量%、好ましくは0.25重量%、最も好ましくは約0.5重量%以上となるように加える。前記強酸は、 SiO_2 を基準として、少なくとも0.25重量%、好ましくは少なくとも0.50重量%、最も好ましくは1.0重量%の割合で加える。最も好ましくは、本発明の好ましい態様において用いられる前記 H_2SO_4 は、酸性にされる出発酸ゾル溶液の全重量を基準にして1%を占めるように加える。この時点での酸ゾルのpHは典型的には約1.0～約1.8であるが、約0.5～2.0であつてもよい。硫酸と金属キレート化有機酸(しゅう酸)の添加は、逆にしてもよく、そうしても全く害がな

い。

【0014】しゅう酸を加えると希薄けい酸溶液である酸ゾルは黄緑に変わる。更に、 H_2SO_4 又は他の強酸を加えると緑色が濃くなる。この緑色は、金属のしゅう酸錯体がもたらししていると考えられる。この錯体は負に荷電しているようである。好ましくは、このしゅう酸で処理した酸ゾルは、温度が4.4~16℃好ましくは4.4~10℃の範囲の温度に保たれるように冷却しながら、熟成する。この熟成過程は約0.5~約24時間行なってよいが、好ましくは1~約5時間、最も好ましくは約1~3時間である。このしゅう酸含有けい酸溶液は、熟成後、好ましくは、充分な量で、このしゅう酸で安定化したけい酸溶液中に存在する本質的に全ての負に荷電した種を除きかつ水酸化物イオンと置換するに充分な容量の、水酸化物型にした非常に強い塩基性の陰イオン交換樹脂と接触させる。こうして水酸化物中和けい酸溶液を形成する。弱酸性陰イオン交換樹脂も使用できる。

【0015】好ましくは、陰イオン交換樹脂はDowex SAR(商標)樹脂、水酸化物型にしたDowex-SBR(商標)樹脂又は水酸化物型にしたDowex 550A(商標)樹脂である。前記しゅう酸含有けい酸溶液は、1~2ガロン/分/樹脂立方フィートに匹敵する速度でこの陰イオン交換樹脂に通す。陰イオン交換樹脂と接触させた後に集められたけい酸溶液は、本質的に、しゅう酸塩陰イオン金属錯体が無く、通常45~60℃の温度で集められ、pHが約2.5~約4.0である。陰イオン交換樹脂から出て来たこの物質は、本発明の低金属含量シリカゾルを形成するのに直接用いてもよい。しかし、好ましくは、この物質はすぐに陽イオン交換樹脂に通す。この溶液を脱陰イオンの後陽イオン交換樹脂による脱陽イオンにさらす迄の残余時間は、好ましくは15分以下、より好ましくは10分未満である。この陽イオン交換樹脂は、水素型にしたDowex HGR-W2(商標)、又はDowex 650C(商標)樹脂でありうる。

【0016】前記溶液は、陰イオン交換樹脂床及び陽イオン交換樹脂床の両方を、約1~2ガロン/分/樹脂立方フィートの速度で通す。前記しゅう酸塩/けい酸溶液の脱アニオンは脱カチオンの前に行なうのが好ましいが、これらのプロセスの順序は逆にすることができ、それによっても非常に金属含量の低い最終シリカゾル製品とすることができる。

【0017】最後の脱イオン樹脂カラムからの流出液は、好ましくは、約4.4~10℃に冷却し、この冷却温度で0分~48時間貯蔵できるが、好ましくは5分~24時間、最も好ましくは約5分から約8~10時間までの間貯蔵する。上述の連結された脱アニオン及び脱カチオンのステップを経て得られた、冷却された低金属含量けい酸溶液は、金属含量が非量に低く、反応ヒール(heel)を形成するのに用いられ、更にシリカゾル粒子成長ステップに用いられる。そして本発明の最終の低金属含量アンモニウム安定化シリカゾルを得る。

10

20

30

40

50

【0018】ヒールは次のようにして作る。即ち、濃水酸化アンモニウムを充分な量の脱イオン水に加えてpHが約8.0~約11.2となるようにして作った予め調製した水酸化アンモニウム溶液に、0~50容量%、好ましくは約1~約20容量%の冷却された低金属含量けい酸溶液を加えて作る。ヒールを作るために用いる予め調製した水酸化アンモニウム溶液のpHは、好ましくは、約9.0~約11.2であり、最も好ましくは約10.0~約11.2である。具体的な態様において、pH約10.8±0.5の水酸化アンモニウム溶液から始めるのが特に好ましい。このアンモニウム溶液は、蒸留水又は脱イオン水に約1.6~1.8重量%の水酸化アンモニウムを含む。この水酸化アンモニウム溶液に、室温以上で、好ましくは40°F~50°F(約4℃~10℃)で貯蔵された0~約50容量%の冷却された低金属含量けい酸溶液を加え、かくして「ヒール」を作る。次いでこのヒールを75℃~約150℃に加熱し、沸騰しないようにその圧力を保つ。好ましくは、このヒールを沸騰を妨げるに充分な圧力下に約90℃~110℃に加熱する。最も好ましくは、常圧前後で、但し好ましくは沸騰させないようにして約97℃±2℃に加熱する。これらの温度を約0.5~約24時間、好ましくは約1~10時間、攪拌しながら保ち、アンモニウムで安定化され、成長したシリカゾルを形成し、これに漸増的に又は連続的に、残りの、上記脱アニオン、脱カチオン工程を経て集められ、貯蔵された低金属含量けい酸溶液を加える。低金属含量けい酸溶液をアンモニウムで安定化されたシリカゾルヒールに添加するのに要する時間は約1~約48時間であってよいが、通常は、約4~約24時間である。低金属含量けい酸ゾルの添加の間、温度は、好ましくは、95℃~99℃に保たれる。pHは水酸化アンモニウム溶液の添加によって約8.0~11.2、好ましくは約9.0~11.2に保たれる。ヒールに酸ゾルを加えるに従ってpHが下がるから、追加のアンモニア又は水酸化アンモニウムを加えてpHを8.0~11.2、好ましくは約9.0~11.2、最も好ましくは9.5~11.0に保つのである。全ての酸ゾルを加えた後、反応混合物を、更に0.5~約8.0時間、沸騰を妨げる圧力下に約75℃~約150℃に、好ましくは95℃~99℃に加熱し、かくして最後の粒子サイズの成長及びシリカゾル粒子の形成を行なう。この工程で、後述のように全金属含量の極めて低い、分離した主としてアモルファスな球状シリカゾルが生ずる。

【0019】ヒールを作るのに始めに用いられた酸性ゾルの量、残りの酸ゾルの添加速度、各pH、各pHを維持するために用いられたアンモニアの量、等を含むがこれらに限定されない多数の変数いかにによって、生成するアンモニウムで安定化された低金属含量ゾルは、その粒子サイズが、約4~約130nm、好ましくは約5~約50nmにわたりうる。しかし、前記ゾルは、上記変数いかにによって約30~約100nmにわたりうる。所望の粒子サイズいかにによって約2~約24時間の添加時間を要しうる、予

め調製されたヒールへの低金属含量けい酸溶液の添加が終ったら、最終混合物は、再び、攪拌しながら好ましくは95℃～99℃に、約0.5～約8.0時間保つ。この最終反応時間は所望の最終粒子サイズ及び粒子サイズ分布を得るために、どれくらい必要であるかが決まる。好ましくは、この時間は約1～約6時間であり、約5～約30nmにわたる粒子サイズが望まれるならば、特にそうである。

【0020】前記希薄低金属含量のアンモニウムで安定化されたシリカゾルは、好ましくは、既知の方法で濃縮してSiO₂として15～55重量%、好ましくは約20～40重量%とする。前記濃縮方法は、蒸発、限外濾過及び他の濃縮工程を含む。好ましい方法は、前記希薄低金属含量のアンモニウムで安定化されたシリカゾルを、約30,000～約1,000,000、好ましくは約100,000～約500,000、最も好ましくは約180,000～約300,000にわたる分子量しゃ断(cut-off)を持つ半透膜に通すことである。

【0021】この工程で形成された分離した球状粒子は、非常に低金属含量のシリカゾルを得ようとする他の方法で形成される鎖状粒子とは異なっている。水酸化アンモニウムを用いて安定化することにより、そして本発*20

*明のしゅう酸塩キレート化剤を用いることにより、好ましくは限外濾過による、濃縮後に、次の特性を有するシリカゾルが形成される：

シリカ(SiO₂として) : 15～50重量%
pH (アンモニアで調整して) : 8.5～11.3
粒径 : 4.0～130nm

これらの特性は、これらのシリカゾルがSiO₂に基づいて100ppm未満のAl、50ppm未満のFe、500ppm未満のNaを含むことによって、更にそして根本的に高められる。好ましくは、そして比較的低い粒子サイズを形成する条件下では、SiO₂濃度約30±5重量%、pH約9.0±0.5、粒径約5～約30nm、及びSiO₂を基準として下記の金属含量のシリカゾル得ることが可能であり、我々は実際に得た：

アルミニウム (Alとして) <50ppm
鉄 (Feとして) <25ppm
ナトリウム (Naとして) <500ppm。

【0022】本発明方法により、次の特性を持ち、低金属含量のアンモニウムで安定化されたシリカゾルを作ることができる：

SiO₂ 25～35重量%
pH 8.5～9.5
粒径 3.0～100nm
アルミニウム (Alとして) <90ppm(SiO₂基準)
鉄 (Feとして) <50ppm(SiO₂基準)
カリウム (Kとして) <25ppm(SiO₂基準)
ナトリウム (Naとして) <900ppm (SiO₂基準)。

【0023】好ましくは、本発明は、次の特性を持った

SiO₂ 30±2.5重量%
pH 9.0±0.25
粒径 5～30nm
アルミニウム (Alとして) <30ppm(SiO₂基準)
鉄 (Feとして) <15ppm(SiO₂基準)
カリウム (Kとして) <10ppm(SiO₂基準)
ナトリウム (Naとして) <100ppm (SiO₂基準)。

【0024】最も好ましくは、次の特性を持ったシリカ

SiO₂ 30±2.5重量%
pH 9.0±0.25
粒径 30～100nm
アルミニウム (Alとして) <30ppm(SiO₂基準)
鉄 (Feとして) <15ppm(SiO₂基準)
カリウム (Kとして) <10ppm(SiO₂基準)
ナトリウム (Naとして) <100ppm (SiO₂基準)。

【0025】次の特性をもった大粒子サイズのシリカゾ

SiO₂ 30±5重量%
pH 9.0±0.5
粒径 30～130nm
アルミニウム (Alとして) <50ppm(SiO₂基準)
鉄 (Feとして) <25ppm(SiO₂基準)
カリウム (Kとして) <15ppm(SiO₂基準)

【0026】

【実施例】本発明を更に具体的に説明するために以下の実験例を示す。

(1) 軟水を使って希薄けい酸ナトリウム溶液を作った。この溶液は SiO_2 として6~7%のけい酸ナトリウムを含み、1.07~1.08の比重を持っていた。この溶液を4.4~7.2℃の温度に冷却し、Dowex 650C (商標) 水素型強酸性陽イオン交換樹脂に、1~2ガロン/分/樹脂立方メートルの速度で通した。このイオン交換ステップによって得られたけい酸溶液を集め、この溶液を4.4~7.2℃の温度に冷却できるタンクに貯蔵した。得られた酸性ゾルは高い鉄及びアルミニウム値で示される不純物を含み、1.036~1.042の比重を持ち、 SiO_2 としてけい酸6~7%を含んでいた。この比重は、次の処理の前に、脱イオン水の添加により約1.030(SiO_2 にして約5%)に下げた。

【0027】この溶液にしゅう酸結晶を加えて混合した。このしゅう酸は酸性ゾル溶液中に存在するシリカを基準にして0.5重量%となるようにこの溶液に加えた。この混合物は黄緑色に変わり、この混合物に濃 H_2SO_4 を加えるとこの色は更に濃くなった。この H_2SO_4 は、これが加えられるべき出発酸性ゾルの全重量を基準にして1重量%となるように加えた。

【0028】上記実験において、5ガロンの金属含有酸ゾルを16.8gのしゅう酸及び195gの濃 H_2SO_4 でそれぞれ処理した。最終的なpHは、標準pHメーターで定期的にチェックしたところ、1.5~約1.8であった。このしゅう酸で処理した酸性ゾルは、約7.2℃の温度に冷却しながら約2時間熟成させた。この混合物を、冷却及び熟成の後、水酸化物型にしたDowex 550A (商標) 陰イオン交換樹脂カラムに通し、次いで直ちにDowex 650C (商標) 水素型陽イオン交換樹脂カラムに注ぎ、1~2ガロン/分/樹脂立方フィートの速度で通した。この脱アニオン及び脱カチオンは溶解されキレート化したすべての金属及び始めから存在した又は樹脂との接触を通じて混入してきたすべてのナトリウムを除去した。決定的であるとまでは思えないが、金属の最も効果的な除去は、しゅう酸塩含有けい酸溶液を、始めに陰イオン交換樹脂に、次いで陽イオン交換樹脂に通すことによって達せられると考えられる。しかしながら、これらのステップを逆にしても優れた結果が得られる。従って本発明は、しゅう酸塩含有けい酸溶液を始めに陽イオン交換樹脂に、次いで陰イオン交換樹脂に通すことを予想する。実際陰イオン交換樹脂だけでも良好な結果が得られる。

【0029】前記酸性ゾルを陰イオン交換樹脂に通すとpHに影響が現われ、陰イオン交換樹脂を出た溶液のpHは約3~約5.0である。この溶液は、好ましくは約4.4~約16℃の冷却された温度で、直ちに陽イオン交換樹脂に

<100ppm (SiO_2 基準)。

加えるべきであると考えられる。そうすることによって、上記第2の陽イオン交換ステップで起こりうるゲル化の問題を避けることができる。この時点での比較的高い温度又は高いシリカ濃度はゲル化問題を引き起こするので、このゲル化を避けるように諸ステップを踏まなければならない。

【0030】前に述べたタイプの陰イオン及び陽イオン交換樹脂の両方を含む1つの層を1つの操作と共に用いるように、混合陰イオン/陽イオン交換樹脂層を形成するのは全く実施可能なことである。この方法によれば上述の別々のステップを踏む方法と異なりゲル化の問題を避けることができる。しかしこの方法は、混合層の樹脂の再生の時の後の複雑さを引き起こす。

【0031】しゅう酸塩含有酸ゾルを陰イオン及び陽イオン交換樹脂カラムの両方を再度通した後、その温度を約4.4~7.2℃に冷却してこの溶液を後の使用のために貯蔵した。水酸化アンモニウムを脱イオン水に加えて反応ヒールを作った。水酸化アンモニウム溶液の全容量は、加えられるべき低金属含量けい酸溶液の約1~約20容量%の範囲とすることができる。水酸化アンモニウム溶液を作るのに用いられた脱イオン水のpHを測定したところ、典型的に、5.8~約6.0であった。この水に十分な濃水酸化アンモニウムを加えて10.8±0.5の範囲のpHを持つ水酸化アンモニウム溶液を作った。陰イオン及び陽イオン交換樹脂の両方を通して形成した低金属含量けい酸溶液を前記アンモニウム溶液に加える前に比重が1.03となるように調整した。約720gの30%水酸化アンモニウムを2400gの脱イオン水に加えて、アンモニアで安定化された成長ゾルヒールを調製した。この希薄水酸化アンモニウム溶液に、94,722gの金属のない比重1.030のけい酸を攪拌しながら加えた。前記ヒールに加えられたシリカの計算量は SiO_2 として512gであった。アンモニアの計算量は、 NH_3 として0.194重量%であった。次いでこの出発ヒールを約45分かけて96℃~99℃に加熱した。コンデンサーを備えた反応器中でヒールの温度を約97℃~98℃に保ち、排気システムへガス抜きした。そのような設備を持ったこの反応器中の物質に残り酸ゾルをゆっくり加えた。加えられたシリカの量は SiO_2 として4,698gであり、このシリカは前に述べた脱カチオン及び脱アニオンのステップを経て形成された5重量%の酸性ゾルに由来する。このシリカは486分(8.1時間)かけて加えられ、 SiO_2 の添加速度は9.67g SiO_2 /分である。加えられた酸性ゾルの比重は約1.026と約1.032の間で変化した。

【0032】希薄水酸化アンモニウムとしてのアンモニアはpHを約8.0~約10.0に保つに必要なだけ添加し、温度は96℃~99℃に保った。この添加/反応開始後4時間経ったところで、生成物をサンプリングして粒径とpHを測定した。その後1時間毎にサンプルを採った。観察し

た反応期間にわたって粒径は約8nmから約12.5nmに変わった。全ての酸性ゾルを添加した後、成長しているゾル粒子上への酸性ゾルの全ての析出を保证するため反応混合物を約1時間加熱した。24時間迄のより長い反応時間であってもよく、それによって困難は生じない。

【0033】次いで、この生成物を、約300,000の分子量しゃ断を持つ限外濾過膜を用いて、 SiO_2 にして30重量%のシリカに濃縮した。限外濾過膜を通しての濃縮の間pHは約10.0から9.0へ落ちた。pHを望みの範囲に保つために追加の水酸化アンモニウムを加えてもよい。上記過程を用いて実験室で得られた最終製品は、比重1.212、シリカ含量31.3% (SiO_2 として)、pH9.15、導電率2350 μ モ-、粘度31cps及び平均粒径12.5nm (滴定により測定)であった。この製品は、又 SiO_2 を基準として鉄を4.3ppm、ナトリウムを25ppm、塩素は検出されず、硫酸塩を21ppm及びアルミニウムを134ppm含んでいた。後で、限外濾過段階で用いられたある器具からの汚染のためにアルミニウム含量が劇的に増加したことが確認された。早めの分析によれば、限外濾過前のアルミニウム含量は約15ppm(SiO_2 基準)であった。

* 20

実験室実験データ (希薄溶液)

実験No.	ヒール pH	ヒール中 の酸ゾル %	最終 pH	最終導電率 (μ モ-)	最終比重	最終粒径 (nm)
1	10.4	0	8.44	190	1.0264	23.3
2	11.0	0	9.64	471	1.024	27.4
3	10.9	0	9.50	350	1.019	20.4
4	10.9	20	9.19	348	1.0195	12.2
5	10.9	40	9.67	576	1.0195	10.0
6	10.9	50	9.46	516	1.0215	7.0
7	10.7	40	9.21	399	1.021	10.3
8	10.9	30	9.04	341	1.0205	11.0
9	10.9	25	9.76	629	1.019	10.8
10	10.9	25	9.72	647	1.0175	11.6
11	10.9	10	9.60	560	1.020	13.5
12①	10.9	10	9.50	464	1.0235	16.6
13	10.9	10	9.21	301	1.0215	16.6
14	10.8	10	9.26	310	1.025	18.4
15	11.4	0	9.82	584	1.021	20.1
16①	10.9	10	9.48	477	1.0215	17.4
17②	10.9	5.68	9.65	442	1.0205	68
18③	10.9	10	9.59	460	1.0205	13.7
19②	9.6	5.68	7.47	124	1.0245	15.8

注

① 脱イオン水に代えて軟水を使用した

② 1.94nmの粒子の SiO_2

③ 18時間の供給時間

【0037】一般に、

- (1) 出発ヒールが高い程、粒径が大きい。
- (2) ヒールシリカの量が大きい程、最終粒子サイズが小さい。
- (3) 軟水と脱イオン水は、粒子サイズに影響を与えることなく相互に取り換えて使用できる。
- (4) ヒールシリカを室温に加えても、反応温度で加えても本質的に粒子サイズに何ら影響がない。
- (5) 酸ゾルの添加速度を0.29 g SiO_2 /分～ 0.146 g SiO_2 /分

* 【0034】本発明を更に説明するために以下の実施例を示す：次の表1に載せた全ての実験は、機械的攪拌機、コンデンサー及び酸性ゾル供給口 (ラップポンプ経由) を備えた5 l三口丸底フラスコ中で行われた。全ての調製品は約98.4±0.3℃に加熱した。出発ヒールは、重量により又は予め調製されたpHとなるように水酸化アンモニウムを加えることにより、水酸化アンモニウムを加えた750mlの水であった。このアンモニア化水ヒールに、酸性ゾルを、室温又は約98±1℃までの温度で加えた。

【0035】低金属含量実験1～19

前述のようにして全ての金属を除く処理をした酸性ゾルを、与えられた温度で調整された速度で、反応混合物が SiO_2 合計量157.9 gを含むように加えた。全ての酸性ゾルを加えた後、容器内容物を反応温度 (98±1℃) に、少なくとも4時間加熱した。実験1～19の結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

／分の範囲で変えても最終粒子サイズに何ら影響がない (反応時間9～18時間)。

(6) 2段階成長プロセスは、より大きな粒子サイズをもたらす (実験No.17 参照)。

【0038】低金属含量大規模実験20～25

攪拌機と、スチーム加熱チューブ及びシェル型熱交換器を備えた再循環ループとを備えた、エポキシで内張りした40ガロンの反応器中にパイロットスケールの6パッチを用意した。酸ゾルを、計量ポンプを経由させて反応器

の頂上から反応器へ加えた。

【0039】全てのケースにおいて、ヒールはpH約10.90～10.95(典型的には0.5kgの28% NH_3 を水に溶したものに調整された脱イオン水から構成されていた。アンモニア化水を室温で反応器中で循環させつつ、これに予め調整された量の酸ゾルを加えて出発ヒールを作った。次いで、出発ヒールを97.0～99.2℃に加熱し、合計約1時間この温度に保った。

【0040】反応器中のこの加熱されたヒールに本発明に出発処理された酸性ゾルを、全ての SiO_2 酸性ゾルの添加が終了する迄9.873g SiO_2 /分の速度で供給した。この反応混合物を追加の6時間反応温度に保った。その結果得られた希薄製品は SiO_2 にして約25～35wt%に濃縮できる。その結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

実験番号	ヒール pH	ヒール シリカ (kg)	本体 シリカ (kg)	合計 シリカ (nm)	粒子 サイズ
20	10.9	0.426	4.871	5.297	16.2
21	10.9	0.426	5.244	5.670	19.4
22	10.9	0.426	4.658	5.084	16.6
23	10.9	0.533	4.829	5.362	14.0
24	10.9	0.426	4.510	4.936	15.5
25	10.9	0.533	4.798	5.331	11.9
26	10.9	0.512	4.697	5.209	12.5

【0042】これらのスケールアップした実験から次の所見を得た：

- (1) 出発ヒールの SiO_2 含量を増し、他の全ての変数を一定にすれば、最終平均粒子サイズが小さくなる。
- (2) 本体供給シリカ（ヒール形成後に反応温度で供給される酸ゾルに由来する）の量を増し、他の全ての変数を一定にすれば、最終平均粒子サイズが大きくなる。

*

表 3

ドイツ特許815,643の方法で調製した NH_3 -安定化シリカゾルの金属分析

金属	試験1	試験2
	シリカ基準の ppm	シリカ基準の ppm
Na	820	930
Al	120	110
Fe	32	26

特開昭63-285112号

特開昭63-285112号の工程：

1. 2～6%のけい酸ナトリウム溶液を調製する。
2. 陽イオン交換樹脂に通す。
3. 鉱酸を加えてpH0～2.0にする。
4. 熟成

*【0043】(3) バッチ20～23及び26のための酸ゾルは、0.5%しゅう酸(w/w)及び0.5% H_2SO_4 (w/w)をプラントで調製した酸性ゾルに加えることにより調製した。最少限1時間経過した後、処理された酸ゾルは陰イオン交換カラム、次いで陽イオン交換カラムに通してイオン交換した。

(4) 実験例24及び25の酸性ゾルの調製は、処理された酸性ゾルを始めに陽イオン交換カラムに、次いで陰イオン交換カラムに通した他は、上述の方法と同じ過程に従って行なった。

【0044】先行技術との比較

ドイツ特許第815,643号

特許の工程：

1. Na-安定化シリカゾルを水素型の陽イオン交換樹脂に通す。
2. しゅう酸及び/又は鉱酸を加えてpHを1～2にする。2～3時間放置する。
3. 再び水素型陽イオン交換樹脂に通す。
4. 水酸化物型陰イオン交換樹脂に通す。
5. アンモニアを NH_3 として0.1%加えて安定化させる。

実際の試験

1. 40%のNa-安定化シリカゾルを水素型及び水酸化物型のイオン交換樹脂に通す。
2. 生成物基準で0.5%のしゅう酸及び1%の H_2SO_4 を加える。pH:1.5。
3. 室温で2～3時間待つ。
4. 水素型及び水酸化物型のイオン交換樹脂に通す。
5. 粘度(製品基準)調整のための炭酸アンモニウムと濃水酸化アンモニウムを0.1%加えて再度アルカリ性にし、pH=9.2とする。
6. 金属含量を決定する。

【0045】金属含量を表3に示す。この結果は、本発明の実例の結果よりも相当に劣っている。

5. 陽イオン交換樹脂に、次に陰イオン交換樹脂、次に陽イオン交換樹脂に通す。

6. 上記処理された酸ゾルを試薬用苛性アルカリに加え、pH7～8で $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比100～300/1(モル比)の亜鉛で安定化された酸ゾルにする。

- 50 7. 上記処理された酸ゾルを試薬用苛性アルカリに加え

で $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比20~60/1 (モル比) で8% (wt) 未満のシリカを含む金属シリケートとし、ヒールを調製する。

8. 90~150℃の温度で、ステップ6の物質をステップ7の物質に加えてゾルを作る。
9. このゾルをpH2~5で熟成する。
10. 得られたゾルをUF (限外濾過) を用いて濃縮する。

【0046】試験過程：

1. 5%けい酸ナトリウム溶液を調製する。
2. Dowex HGR-W2 (商標)、H⁺に通す。
3. 試薬用 H_2SO_4 を加えてpH1.5にする。
4. 1時間熟成する。
5. 次のものに通す：HGR-W2 (商標)、H⁺、次いでSBR-OH (商標)、次いでHGR-W2 (商標)、H⁺。ここに、HGR-W2は陽イオン交換樹脂、SBR-OHは陰イオン交換樹脂である。
6. 上記の処理された酸ゾルに試薬用NaOHを加えてpH7

~8にする。 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 100~300 / 1。

7. 上記処理された酸ゾルを試薬級NaOHに加えて $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比を20~60/1としてヒールを調製する。
8. 95~97℃の温度でステップ6の物質をステップ7の物質に加えてゾルを作る。
9. 試薬用 H_2SO_4 を熱ゾルに加えてpH=2とする。1時間熟成し次いで50℃に冷却する。
10. MWC0 (分子量しゃ断) 300,000 UF膜を通す。
11. 金属含量を測定する。

10 結果：

結果を表4に示す。低金属含量が得られているが、この方法は複雑であり、時間がかかり、コスト高であり、各ステップで用いる材料の純度への依存性が高い。加えてナトリウムの水準が極めて高く (SiO_2 を基準にして800ppmを越える)、何らの応用もきかない結果である。

【0047】

表 4

特開昭63-285112号の方法を用いて調製したシリカゾルの金属分析

金属	ICP 分析	試験1	試験2
	日産の シリカゾル	シリカに 基づくppm	シリカに 基づくppm
Al	51	39.6	37.8
Fe	17.7	25.8	32.1